49 日本国特許庁 (JP)

OD 特許出願公開

昭57—110338

⑤Int. Cl B 01 J	35/10	識別記号	庁内整理番号 7624—4 G	砂公開	昭菲	均57年(19	82) 7	月	9日
	23/22 23/84 37/04		7624—4 G 6674—4 G 7624—4 G	発明の 審査請		1 未請求			
// B 01 D	53/36	102	7404—4D			•	(全	7	頁)

郊窓案酸化物浄化用触媒の製法

頭 昭55-185020

②出 願 昭55(1980)12月27日

@発 明 者 大段恭二

の特

宇部市大字小串1978番地の5字 部興産株式会社中央研究所内

② 発明 者 鬼頭良澂

字部市大字小串1978番地の5字

部興產株式会社中央研究所内

@発 明 者 伊藤茂

宇部市大字小串1978番地の5字 部興産株式会社中央研究所内:

20条 明 者 幸谷守恵

宇部市大字小串1978番地の 5 宇 部興産株式会社中央研究所内

の出 願 人 宇部興産株式会社 ♡

字部市西本町1丁目12番32号

明 細 電

1. 発明の名称

窒素酸化物浄化用触媒の製法

2 特許請求の範囲

3. 発明の詳細な説明

との発明は、一酸化母素(NO)、二酸化窒素(NOz)などの母素酸化物(NOz)を含有している卵ガス中のNOxを、アンモニアのような遠元性物質の存在下に建元浄化する際に使用するNOx浄化用触機の製法に関するものである。

さらに詳しくは、この発明は、NOエとともにメ

ストを含有している排ガス中の NO1の遺元浄化に 選した機械的強度の高い NO1浄化用無鍵の製法に 関するものである。

> $4 \text{ MO} + 4 \text{ MH}_8 + 0_2 \rightarrow 4 \text{ M}_2 + 6 \text{ H}_2 \text{ O}$ $\cdot 2 \text{ MO}_2 + 4 \text{ MH}_3 + 0_2 \rightarrow 3 \text{ M}_2 + 6 \text{ H}_2 \text{ O}$

NOZ浄化用酸菜およびその製法については、す。 でに多数透潔されているが、これら触媒を移動床 反応器で石炭燃焼抑ガスのようなNOXとともにダ ストを含有する排ガスの浄化に使用すると、ダス トによる触媒の摩耗が激しく、実用的な工業用触 葉としては問題がある。

例えば肢体成分の初末を圧縮成形したペレット 状の粒球は、 腔体間性が高く、 また圧緩強度も高 いが、 移動床反応器で使用すると、 排ガス中のダ ストと 腔磁の移動に伴り 摩耗が厳しく、 長期間の 使用には耐え難い。 また球状の理体(耐熱性無機 物質)を、 腔球成分を含有する溶液に受資して含 表現特させるととによって得られた従来の 腔域は、 一致に腔域成分の担待量が少なく、 腔錐活性や 腔 唯寿命に問題のあるものが多い。 それ故,実用的な工薬用触媒を開発するために 使々の試みがなされているが,いまだ十分とは云 えない。

との発明者らは、これらの実情に残み、圧壊性度、耐摩耗性などの機械的態度がすぐれ、 NOx とともにダストを含有している排ガス中の NOx の違元神化に高い触媒活性を示し、移動床反応器でも十分に使用できるような触媒を開発することを目的として研究を行なった。

その結果、特定の物理的性質を有する細孔をもった耐熱性無機物質と触媒成分を含有する組成物とを協合すると、窓外にも混合するだけで組成物が耐熱性無機物質の細孔の臭菜くにまで入りとみ、多量の組成物が担料された耐熱性無機物質が得られ、これを完成すると前記目的を選成できる触媒が得られるととを知り、との発明に到った。

この発明は、触度成分が担体に扭接されている 型素酸化物学化用触媒の製法において、担体として見かけ気孔率 55~60多、吸水率 20~50 多、平均細孔度後 40~200ミクロン。比表面

との発明によって製造された殷誠は、触域成分が単に担体委団を被優した状態で担持されているのではなく、細孔部分に、詳しくは殷媒成分のほとんど全部が理体の細孔の央深くにまで密に入りこんだ状態で担持されているので、機械的強度、特に耐摩耗性が従来のNox浄化用触媒と比較して老しく改略され、使用中に触媒が分化したりするのを防止できるという大きな特長がある。また殷群成分の指持量が30~60重量系と多いので、長期間にわたって安定した高い触媒情性を維持できるという特長がある。

またとの発明の製法によると、打鍵機、押出し 根などの成形限を用いて触媒成分を含有する組成 物を成形したりする必要がないので、成形操作に 超因する肢媒循性の低下、触線の機械的強度のパ ラッキなどを防止でき、一定の機械的強度を有す る耐燥耗性のすぐれた触媒を再現性よく製造する ととができる。またとの発明の製法によると、触 域成分を含有する風成物と担体とを混合するだけ で、独特の離孔部分に担待される組成物の量が多 神勝語57-110338(2)

横2㎡/8以下および満比重1.5~2の細孔を有 する耐熱性無機物質を使用し、該理体と触媒成分 を含有する組成物とを混合して組成物を担体に担 持させた後、該組成物が担待されている担体を焼 成することを特徴とする理案政化物浄化用触機の 製法に関するものである。

との発明において、担体の平均細孔底径(ミクロン)は、水銀圧入法、比表面根(ポ/۶)は密 業ガス吸着法によるB.B.T 法で、また見かけ気孔 率も多)、吸水率(多)かよび当比量は、JIS·R -2205(1974)に単じて次の式で求める。

見かけ気孔率(9) =
$$\frac{W_0 - W_1}{W_1 - W_2}$$
 × 1 0 0 数 水 窓 (9) = $\frac{W_2 - W_1}{W_1 - W_2}$ × 1 0 0 数 比 章 $\frac{W_1}{W_1 - W_2}$

ただし、Widt以料(担体109)の乾燥重量 (9)、Widt点水飲料の水中重量(9)かよびWi は飽水飲料の重量(9)である。

いので、触眩成分を含有する唇根に連續して含是 理時でせる万法の難点も容易に改善できるという 利点がある。

との発明で担体として使用する細孔を有する耐 熱性無理物質は、前記物理的性質を有するもので あればその材質はいずれでもよいが、好ましいも のはアルミナ、シリカーアルミナ、炭化けい素、 チタコアなどであり、これらのなかで最も好まし いものはアルミナである。アルミナのなかでも特 になーアルミナが好瀬である。また形状は、球状 またはそれに近い形状のものが好ましいが、とれ らに限定されることはない。また大きさは、一般 には 粒色 3 ~ 1 5 点、好ましくは 5 ~ 1 0 三のも のが適当である。

との疑明において、担体の見かけ気孔率、吸水率、平均細孔直径、比表面積かよび嵩比重は、密築に関連して胎媒の機械的強度、触媒活性、触媒成分の担持量、退抑状態などに大きな影響を与えているので一概にはいえないが、一般に見かけ気孔率および吸水率の値が小さすぎる組体は触媒成

分の退符量が少なく,待られる触鉄の活命も低く たり、また見かけ気孔率かよび吸水率の値いが大 きすぎるものは、胎媒成分の担特責は多くなるが, 得られる触媒の圧模強度、耐摩耗性などが劣り、 ・突用に耐え難くなるため、担体の兄かけ気孔本は るち~60岁、好ましくは40~60岁、および 吸水磁は20~50%, 好ましくは20~45% の範囲のものがよい。また平均細孔直径は、でき るだけ大きい方が好ましいが、あまり大きなもの は得られる触媒の根據的強度が劣り, 小さすぎる ものはたとえ見かけ気孔率および吸水率が耐配収 田内でも触嫌成分の母持量が少なくなるので、担 . 体の平均細孔直径は40~200ミクロン, 好ま しくは50~150ミクロンのものがよい。また 比表面状が大きすぎると、得られる触媒の活性。 触媒成分の担待状態などが悪くなり、耐摩耗性も 劣ってくるので、比較面積は2歳/8以下,好さ しくは1ポノタ以下のものがよい。また歯比重は 1.5~2. 好きしくは 1.6~ 2.0 が過当であり, との範囲外のものでは、得られる触媒の機械的強・

特爾部57-110338(3)

皮が弱すぎたり、強すぎたりする。

この発現において、想体への触ば成分の担待量は、30~60量量が、好ましくは35~58重量がであり、担持量が少なすぎると触媒活性を十分に疑視させるととが困難で、また多すぎると触鉄成分の担持状態が悪くなって耐燥発性が劣ってくるので、担持量は前記範囲が好遇である。

との発明において、触媒成分としては、次の一 数式,

Maxboc

〔式中・以はパナジウム、鉄・クロム、鋼をよび アルミニウムよりなる群から選択された!種以上 の元素をよびよはナタン・パリウムをよび研賞よ りたる群から選択された!種以上の元素を示す。 数字のa・りかよびでは各欠素の原子数でもを! とすると、りは0~15で、では当まびよの原子 で表わされるものが適当である。〕

融減成分の退体への担持は、触減成分を含有す る組成物と担体とを混合して、組成物を担体化理

持ちせた後、酸組成物が担待されている担体を役成するととによって行なわれる。触媒成分を含有する租成物は、スラリー状、粘土状、粉末状をどいずる租成物は、スラリー状、粘土状、粉末状をどいずれでもよい。また担体は、配際成分を含有する租成物と担体とを及合して組成物を担体を配置させた担体を加えて、対しても、また乾燥されたで配調させた担体を加えて、対しても、また乾燥されたで配調させた担体であるとは、が、最も触域であった。以外の担神状態がよく。放供信性かよび根域的強度がすぐれた触媒が移られるのは、少量の水で、現るである。

担体と触換成分を含有する组成物との適合割合
は、使用する担体や組成物の性状などによっても
若干異なるが、一般には担体(乾燥物基準)100 重量部に対して、組成物(乾燥物基準)40~
150重量部、好ましくは50~140重量部が
適当である。組成物の量が多すぎると、担体の表

触珠成分を含有する超成物を照符させた担体は、 必要に応じて乾燥させた後、300~500℃、 好ましくは350~450℃で焼成すると目的と する触媒が待られる。焼成温度が高すざると触媒 徴性の低いものになり易く、また低すぎても十分 に触ば信性を発現させ難くたるので親成温度は前 記憶団の温度が減当である。据成時間は5~20 時間、好ましくは5~10時間が、また鋭成芽盤 気は眩柔含有ガス芽囲気下、例えば空気雰囲気下 が消当である。

次にとの発明の放យ成分が担体に担待されている企業酸化物学化用触媒の製造の1例を, パナジウム, テタンおよび酸素からなる触媒成分が担待されている触媒を例にとって説明する。

所定量のメタバナツン酸アンモニウムを湿水に 感激させ、とれに所定量の影殴を加えてに対け ムを還元し、待られた溶液(慢性色)に二酸化 タン粉末を加えてスラリー状物にし、スタリ組 物を乾燥して触媒成分を含度がでする。次ので少量の水で透調させた所足量を はする。次ので少量の水で透調させた所足量を はとお配粉末状の組成物が担体の細孔の 支えて窓に入りこんだ組成物が存られるので、 れを100~130℃で乾燥させた後、300℃ たっての たっての たっての にまて窓に入りこんだ。 たっての にませた後、300℃ たっての にませた後、300℃ たっての にませた後、300℃ たっての にませた後、300℃

~10000 ht⁻¹の範囲にするのがよい。アンモニアのような歴元性物質の使用量は、辞ガス中の NO*の責(モル)に対して、0.5~1.5 モル倍, 好ましくは 0.8~1.7 モル倍が運当である。

この発明の製法で得られた放嫁は、耐摩純性がすぐれているので、NOxとともにダストを含有する排ガス、一般にはダストを 0.1 ~ 3 0 9 / 3 ㎡ 含有し、NOx機度 2 0 0 ~ 2 0 0 0 ppm、SOx機度 1 0 0 ~ 2 0 0 0 ppm および 0。機度 2 ~ 5 多元、 英部が Hio 、COs、Hixなどである排ガスを移動床反応器を使用して過元浄化するのに最も適しているが、固定床反応器でも使用でき、またダストや80xなどを含有しない排ガス中の NOxの還元浄化に使用してもすぐれた効果を発揮する。

次に実施例および比較例を示す。

各例にかいて、Nox除去率(多)は、次式で算出し、Nox決度の御定は化学発光式Nox分析計を使用して行なった。

将照857-110338(4)

囲気下に競成するとパナジウム、チタンかとび酸素からなる触媒成分が担持されている触媒が得られる。

との発明の製法で得られた触媒を使用して排がス中の NOxをアンモニアのような選元性物質の存在下に還元浄化する場合、反応返皮は No O C の 好ましくは No S O での 医型がよく、反応は一般には常圧もしくはやや加圧で行なうのが便利である。また排がスの空間速度は、これがあまり大きくなると十分に Noxを浄化することができなくなり、小さすぎると排がス処理量、が少なくなって軽減的ではないので、一般には1000~2000 ar T 。 好ましくは 2000

また。 触媒括性試験は、 触媒 2 0 mdを 3 0 mm が のステンレス製 0 字型反応管に光球し、とれを塩 浴中で所定の温度に保持し、反応管に NO 3 0 0 ppm、 NHa 3 3 0 ppm、 SOa 7 0 0 ppm、 SOa 5 0 ppm、 Ha 0 1 0 %、 Oa 5 が か とび残り Na か ら なるモデルガスを空間速度 5 0 0 0 hr コの流量で深して行なった。

さた、放炼成分の租特量(も)は、次の定義に 従う。

また歴牒の機械的強度は、次の方法で求めた。

(1) 圧線效底(以)

触媒粒子「個を平滑を試料台上にのせ、その上から何重し、触媒粒子が圧振したときに加えられていた何重(以)を例定する方式の木墨式硬度計を使用し、触媒粒子30個についてそれぞれ例定した結果の平均値で求めた。

(2) 落下摩耗速(多)

・内傷が1インチで、長さが3000g のガラ

ス製円領管を競強に大てて、その底部を8メッシュの命で優い、頂部から触媒粒子209を自然格下させ、8メッシュの節を通過した物体の重量例を発達し、次の式で求めた。

(3) 磁とう摩耗率(多)

触媒粒子209を100%のガラス要三角フラスコに入れ、とれを張とう様で30分間上下選助させた後、触媒粒子をとりだしての重量(9)を、秤量し、次の式で求めた。

突施例1

水500mlにメタバナシン酸アンモニウム
[NB4V01] 598を加えて80℃に加強し、抗律
下に、シュウ酸((COCH)1) 609を徐々に加え
てバナジウムを避元し、これに二酸化ナダン
[T101: アナターゼ型] 粉末2709を加えてス
タリー状にし、ドラムドライヤーで水分を疾発さ

第1 表に示す。

英熵例 2 ~ 5

二政化ナタンの使用量をかえた役かは、実施例1と同様の操作でパナジウム、ナタンむよび放累からなる触媒成分がローアルミナ粒子に趙特されている触媒を製造した。触媒治性の試験結果および触媒の機械的強度は第1表に示す。

比較例1

担体(αーアルミナ粒子)を使用せず。実施例 1 と 同様の粉末状の触媒成分を含有する組成物を メプレットマシンで 5 mm A × 5 mm L の円柱状に成 形した後、空気が囲気下、4 5 0 C で 5 時間焼成 して触媒を製造した。触媒活性の試験結果をよび 触媒の機械的強度は第1 裂に示す。

比較例2~6

実施例1のαーアルミナ粒子にかえて、この発 明の顧囲外の第2表に記載の物理的性質を有する αーアルミナ粒子(比較例6はテタニア粒子)を 使用したほかは、実施例1と同様の機作でパナジ ウム、テタンおよび環景からなる触機成分(比較

持開昭57-110338(5)

せ、得られた粉末を190℃で10時間更過させ 、て、粉末状の触媒成分を含有する組成物を得た。

次いで見かけ気孔率 4 8 多、吸水率 2 7 多、平 均細孔直径 9 0 でクロン、 為比重 1.7 5 シよび 比 表面積 1 ㎡ / 9 以下の粒通 5 mm ダの球状の α ー ア ルミナ粒子 5 0 9 に少食の水を加えて低調させて これを転動途粒根の回転皿に入れ、回転皿の傾斜 角 4 0°で、 2 5 R F M で回転させながら、前配銀 成物 5 5 9を散布し、1 時間混合して組成物を α ー アルミナ粒子に狙转させた、

超成物を担待させたαーアルミナ粒子は、これを空気雰囲気下、4 3 0 °C で 5 時間弱成して目的とするパナジウム、チタンやよび酸素からなる触嫌成分がαーアルミナ粒子に担待されている触数を得た。このようにして得られた触媒を破蹊した結果、触嫌成分は、αーアルミナ粒子の表面を被疑した状態ではなく、細孔の央梁くにまで均一に入りこみ、突質的に細孔部に担待されていた。触碟成分の担呼量は5 1 宣量 4 でおった。

触族活性の試験結果および触媒の機械的強度は、

例6は二酸化テタンを使用したかったため。バナ ソウムをよび酸素からなる)が独持されている触 狭を製造した。触媒活性の試験結果なよび触媒の 機械的強度は第1数に示す。

第 1 要

	~	技媒成分(原子比)	触媒成分	NOE	強度		
19	7	٧	T i	理技会)	除去率(多)	连贯(%)	経下摩	張とう
実	1	1	1 0	S 1	97	B. 3	0. 2	0. 3
鸠	2	1	5	4.8	97	6. 1	G. 4	0.4
钢	3	ſ	1 5	5 0	9 5	8.1	0.2	0.3
	-	1	1 0	(100)	9 B	1 3.0	4,3	5.9
比	2	1	1 0	2 6	7 4	1 2.8	1 4.1	1 2.0
較	5	1	1 0	2 4	7 O	. 9.9	1 5.8	1 4.7
₩.	4	1	1 0	1 9_	67	1 5-0	9.3	8.9
9 %	5	1	1 0	1 1	6 5	3.2	8.0	7.1
•	٨	1	0	В	7 5	7.4	0.7	0.9

※ 胎媒成分中の放棄は省略

第 2 表

· E	比較例2~5で使用したユーアルミナ粒子の物理的性質											
比較例	見がける孔墨図	改 水 邸 闽	平均細孔直径 (ミクロン)	比嵌面鉄(ポノタ)	微比蓝							
27	3 8	. 17	1, 0	1以下	2.1							
3	5 5	3 2	0.1	1以下	1.6							
4	. 23	8	2 5	6.6	2.5							
6	6 5	5 5	0.0 1	1以下	1.1							
6	5 3	3 0	0.2	6.1	1,9							

寒旅例 4~7

実施例1 のαーアルミナ粒子にかえて、第3 表に記載のαーアルミナ粒子、ナタニア粒子をどを使用したほかは、実施例1 と同様の操作でパナジウム、チタンおよび酸素からなる触碳成分が退物されている触媒を製造した。触媒指性の試験結果 および触媒の機械的強度は第4 表に示す。

· 突触例 &

・ 実施例 1 の α ー アルミナ粒子にかえて、第 5 表 に記載の α ー アルミナ粒子を使用し、転勤造粒機 で混合するかわりに、感発皿に少量の水で展開を 排開昭57-110338(6)

せたなーアルミナ粒子と粉束状の触嫌成分を含有する母成物とを入れて30分間かきませながら混合したほかは、実施例1と同様の操作でパナジウム、チタンかよび最柔からなる触嫌成分が担待されている触媒を製造した。触媒活性の試験結果をよび触媒の根柢的強度は減く数に示す。

夹施例 9~14

触媒型造時の出発原料の種類かよび使用量などをかえ、実施例1と同様の乗作で第3 表に記載の触媒成分が担押されている触媒を製造した。触媒活性試験の結果かよび触媒の機械的強度は第4 数に示す。なか、鉄塚の出発原料としては、硫酸素二鉄、クロム環としては三酸化クロム、頻繁としては低酸銅、アルミニウム薬としては、破水ブリウムを使用した。パリウム、パリウムでは酸アンモニウムを使用した。パナジスム源、テタン源などは実施例1と同じものを使用した。

	204	11.00	Of May	無	ь	BK			
	5	三十五	は、日本の一部一部では、日本の日本の日本の日本の日本の日本の日本の日本の日本の日本の日本の日本の日本の日		T	(*FC	英物网5比	チチニア数	+
	<u>.</u>	×	(発音を)	(重量多)部状决查之	見かけ 烈孔率的	原本的	吸水 等平均相比 均 自留沙巴)	元表画教	推玩
>		Tielo	3.4	I. 8 == Ø	5.2	3.0	100	1以下]
		•	5.0	g ™ 5:&	- ~ +	9 Z	9.0		=
		•	2 5	,	4 4	2.7	9.5	•	=
i		•	9 9	•	. 55	=	110		18
-		•	5.4	,	5 2	3.0	100	-	13
		86-10 8 -15	5.2		4.8	2.7	0 6	-	2
> ×	V -0.8 Fe-0.2		s D		•	•		-	-
⊳ ວັ	v =04 Cu=02	T1=10 8 % 1	6.7			•		:	
₽ ₹	-08 (-02	1"= B	20	-		-			-
× 5	P8=0.9 Cr=0.1	-	?	-	•	-	7.	-	١.
2 6 A	Pe=0.7 Or=0.1 AC=0.2	8=0.3	8.			-			-
	1	1000	The Control of the Control					•	

				蘇	4	表	
突施例	wn-	-120-	去草(90)		触	媒の機械的意	ERE .
Ħ	-	- Part	2400	正線強8	E(Kø)	落下摩托军(6)	添上净托军场
4		9	3	1 0.6	9	0.2	0.4
5 '		9	7	7.	5	0.4	0.5
6	•	9	<u> </u>	8-1	9	0.2	025
7		9	7	8.1	٥	0.3	0.4
8		9	8	B.	D .	0.4	0.4
9		7	6	8.7	2	0.3	. 0,4
10		9	5	8,4		0.2	0.4
11		9	4	8.0	,	0.3	0.5
12		9	4	B. 5	3	0.3	0.4
13	Æ	9	3	7.5	;	0.6	0.7
14		ģ	7	7.9	, \neg	0.4	0.5

単反応温度 3 5 0 ℃

参考実施例かとび参考比較例

(移動床反応器におけるダスト含有排ガスの長期浄化テスト)

特開用54-36275号公報に記載された二重円筒型反応器と同様の反応器に、第5表に記載の触群100mfを充填し、触媒度を回転させたが 5触媒像に、NCエ300ppm、SOX300ppm、 RaO 8 5、 COa B 5年上び残りが Baからなるのスト含有量1 0 P / N 元の石炭結焼排ガスを、 租庫 3 5 0 C。空間速度 3 D 0 0 nr⁻¹で成し、 Nox 除 云裏、 放鉄の圧爆速度 太どを側定した。 たか排ガスには、 排ガス中の NOx に対して NEa が 1 (モル比)になるように PHa を添加した。

テスト結果は第5歳に示す。

			第	5	表	
_	NOE DE	去車 (4)	王龙沙的	E(4)		自媒の形状
地 媒	初期	1000	初期	中间	初期	1000時間後
実施を	9 6	6 9	a. z	6.4	5 mm / C 中 中	初期と同形で、触媒成分 の粉化はほとんどなかっ た。
上教师	1 . ,	5 3	1 3.0	.2.4	5 mm × 5	触媒成分の粉化が激しく 5 mg Øの承状。
世紀例の触ば	2 72	61	1 2.7	8.0	球状	
比較例	16 7 4	6.5	7.4	7.3	5 mm # C	初期と注述何形状であったが、大きさがやや小さくなっていた。

将許出版.人 字钿典盘株式会社

- 特間部57-110338(プ) E 棟 正 書 昭和54年3月30日
- 特許庁長官 融
- 発明の名称
 金素級化物学化用触媒の製法 ・
- ・ 相正をする者
 事件との関係 特許出級人
 郵便番号 755
 山口県宇部市区本町1丁目12番52号
 (020)。宇部県資株丈会社
 代表名 水 野 一 央
 - 逐 節 先: 郵便等号 100 東京都千代田区額が開 5丁白7等2号 平等民主徒丈会社 号戶部 電路 05(881)5511

· /45 mm

- 4. 補正命令の日付
- ~ 禰正命令はない(自帰補正)。
- 5. 棚正の対象

朔細書の発明の詳細な説明の誰

- 6. 福正の内容
- (1) 第22ページ・下から2行目の「100ml」 の記載を「100と」に確正する。

ISI F